

## **Zn- és Cu-adszorpció és -deszorpció a talajok hidrogén-peroxidos roncsolása után**

**STEFANOVITS PÁL és FÜLEKY GYÖRGY**

Gödöllői Agrártudományi Egyetem Talajtani és Agrokémiai Tanszék, Gödöllő

A talaj fontosságának, a Föld ökológiai rendszerében betöltött szerepének előtérbe kerülése mind általánosabbá válik, mivel a környezet szennyezése – akár a levegő, akár a víz által veszi kezdetét – a legtöbb esetben a talajt terheli (VEDY & ROBERT, 1998). Különösen áll ez a nehézfémekre. A hazai talajok nehézfém szennyezéséről BOLDIS (in CSATHÓ, 1994), FILEP (1988, 1998), KÁDÁR (1991, 1993), GYŐRI (1993), CSATHÓ (1994), KÁDÁR és NÉMETH (1998) adatai adnak áttekintést. Ezzel egyidejűleg felismerték azt is, hogy a talaj szerepét a nehézfémek megkötése mellett a talajból való felszabadulásuk és az élelmi láncba való bejutásuk is befolyásolja. Így a nehézfémek talajon való adszorpcióján kívül a deszorpciójuk folyamatának megismerése is fontossá vált (VEDY & ROBERT, 1998). Még tovább lépve a talajok e fontos szerepének tisztázásában arra irányultak a vizsgálatok, hogy a nehézfémek megkötéséért mely talajalkotók felelősek, és hogy a megkötés tekintetében milyen különbségek vannak az egyes nehézfémek között (KORTE et al., 1976; ALLOWAY, 1990). Ezekből kiindulva, vizsgálataink célja az volt, hogy néhány jellegzetes magyarországi talajnál megállapítsuk a szerves és ásványi részek hatását a cink és a réz adszorpciójára és deszorpciójára.

### **Anyag és módszer**

Az öt mintavételi helyet – az ország talajtérképe és talajásvány térképe alapján – úgy választottuk ki, hogy azok a különböző talajok skálájának jellemző egységeit képviseljék. Különböző szemcseösszetételű, humusztartalmú, kémhatású, valamint ásványi összetételű talajokat jelöltünk ki. A kiválasztott mintavételi helyek tudatosan, különböző trágyázási tartamkísérletek területére estek, hogy ezáltal a laboratóriumi vizsgálat eredményei egybevetethetők legyenek a növénytermesztési adatokkal. A vizsgálatokra szántott rétegből vettünk 20–20 kg átlagmintát. Ezekből a talajokból a szerves anyag részleges elroncsolásával, karbonátos talajok esetében ezenkívül sósavas kezeléssel mintákat készí-

tettünk, hogy így a talaj szerves anyagának, valamint az ásványi részének hatása elkülöníthető és értékelhető legyen.

*A mintavételi helyek:*

Bak (Ba)	agyagbemosódásos barna erdőtalaj;
Putnok (Pu)	agyagbemosódásos barna erdőtalaj;
Nyírtelek (Ny)	humuszos homoktalaj;
Görbeháza (Gö)	réti talaj;
Iregszemcse (Ir)	mészlepedékes csernozjom talaj.

A talajmintákat 15 %-os  $H_2O_2$ -dal roncsoltuk, az 500 g mintát 3-szor egymás után 50–50 ml hidrogén-peroxiddal kezeltük, majd vízfürdőn szárazra pároltuk. A karbonátos talajokat 2 %-os sósavval szobahőmérsékleten addig kezeltük újabb sósavadagok hozzáadásával, amíg a pezsgés meg nem szűnt. A mintákat kloridmentesséig mostuk, majd vízfürdőn bepároltuk és szárítottuk. A talajok pH-értékének, humusz- ill. karbonáttartalmának, szemcseösszetételének, kationcserélő képességének meghatározását a „Talaj és agrokémiai vizsgálati módszerek” (BUZÁS, 1988, 1993) szerint végeztük. Ugyancsak e szerint határoztuk meg röntgendiffrakciós módszerrel a talajok ásványi összetételét, részben az MTA Központi Kémiai Kutatóintézetében, részben az MTA Geokémiai Kutató Laboratóriumában. A talajok oxalátoldható vastartalmát SCHLICHTING és BLUME (1966) módszerek alapján mértük.

Az adszorpció jellemzésére, majd a deszorpció mérésére a kezeletlen és kezelt talajok cinkkel és rézzel szemben mutatott viselkedését mértük.

Az *adszorpció vizsgálatánál* 0,2 mm-es szitán átengedett 5 g talajt centrifugacsőbe mértünk. Ehhez 50 ml, az adszorbeálható ionokat különböző töménységben tartalmazó oldatot, majd 2 csepp szén-tetrakloridot adtunk. A talajszuszpenziót körkörös rázógépen 24 órán át ráztuk, majd 15 percig 5000 fordulat/perc sebességgel centrifugáltuk. A dekantált oldatot szűrtük. Az így kapott tiszta oldat iontartalmát atomadszorpciós fotométerrel meghatároztuk. Így kaptuk meg az egyensúlyi oldat iontartalmát, és ebből számítottuk az adszorbeált ionok mennyiségét.

Az adszorpciós vizsgálatokhoz az alábbi töménységű oldatokat használtuk:

Zn:  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  0–50–250–500–1000–2500–5000  $\mu g$  Zn/g

Cu:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  0–50–250–500–1000–2500–5000–7500–10000  $\mu g$  Cu/g.

*Deszorpciós vizsgálatokat* az 1000  $\mu g/g$  kezelésnek megfelelő talajjal végeztük. Ehhez 30 g légszáraz talajt egyensúlyba hoztunk megfelelő Zn-, illetve Cu-oldattal, majd 24 óra ráztatás után vákuumszűréssel elválasztottuk a szilárd- és a folyadékfázist. A szilárd anyagot szobahőmérsékleten légszáraz állapotba hoztuk. A deszorpciót forróvízes extrakcióval idéztük elő FÜLEKY és CZINKOTA (1993) szerint. A 30 g bemért talajnak megfelelő szilárd anyaghoz 10 g kvarchomokot kevertünk a jobb szűrhetőség érdekében. A deszorpció folyamán folyamatosan 10 frakciót fogtunk fel 100–100 ml-enként. Ezekben az elemkoncentrációkat atomadszorpciós fotométerrel határoztuk meg.

1. táblázat  
Az eredeti és a kezelt ( $H_2O_2$  és  $HCl$ ) talajok alapvizsgálási adatai

(1) Paraméter	Bak (Ba)		Putnok (Pu)		Nyírtelek (Ny)		Görbeháza (Gö)		Iregszemcse (Ir)		
	(2) eredeti	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(2) eredeti	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(2) eredeti	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	(2) eredeti	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HCl
a) Agyag %	21,8	-	28,0	-	15,5	-	35,5	-	-	19,3	-
b) Humusz %	1,16	0,96	1,50	0,51	0,94	0,45	3,04	2,65	3,26	1,70	1,71
CaCO <sub>3</sub> %	-	-	-	-	-	-	ny	-	-	4,5	-
T-érték, me/100 g	16,8	14,4	20,0	20,0	10,4	9,6	44,9	45,7	50,8	17,6	27,5
pH (H <sub>2</sub> O)	6,07	-	5,01	-	6,85	-	7,07	-	-	7,48	-
pH (KCl)	5,47	-	3,55	-	6,18	-	6,64	-	-	7,35	-
y <sub>1</sub>	10,5	-	20,2	-	11,9	-	5,3	-	-	1,7	-
hy	2,17	-	2,79	-	1,43	-	4,49	-	-	2,64	-
Fe, ppm	2201	-	4753	-	1728	-	1754	-	-	1081	-

$y_1$  = hidrolitos aciditás; hy = higroszkóposági értékszám, Kuron szerint

2. táblázat  
A talajok ásványos összetétele (%) a röntgendiffrakciós félkvantitatív fázisanalízis adatai alapján

(1) Minta*	(2) Kvarc	(3) K-földpát	(4) Plagioklász	(5) Csillám + illit	(6) Klorit	(7) Kaolinit	(8) Szmektit	(9) Kalcit	(10) Dolomit
Ba	59	3	15	10	5	2	ny	-	-
Pu	85	4	8	ny	ny	ny	ny	-	-
Ny	79	2	11	4	1	ny	ny	-	-
Gö	71	5	14	2	2	ny	1	-	-
Ir	57	4	10	8	5	1	ny	2	5

Megjegyzés: A minta jele: lásd 1. táblázat. ny: nyomokban

### Kísérleti eredmények és értékelésük

A talajminták alapvizsgálati adatait, a már közölt rövidítések alkalmazásával, az 1. és 2. táblázatban foglaltuk össze. Az adszorpció és a deszorpció értékeit az 1–4. ábrákon mutatjuk be. Az adszorpciós adatokra a görbeillesztést a kéttagú Langmuir izotermával végeztük, míg a deszorpció leírásához az elsőrendű reakciókinetikai egyenleteket használtuk.

A vizsgálati adatok alapján, a jobb összehasonlítás érdekében végzett számításainkat a 3. és 4. táblázatban közöljük.

A számított értékeket az 1000 µg/g-os kezelés adszorpciós adatai, valamint az 500 ml-es deszorpciós adatok felhasználásával kaptuk. Az értékelésnél elsősorban a következő számított értékeket vettük figyelembe:  $[(A - B) / A] \cdot 100$ , azaz a hidrogén-peroxidos részleges szervesanyag-roncsolás hatását az adszorpcióra, a  $(D / A) \cdot 100$ , vagyis a deszorpció és az adszorpció viszonyát az eredeti talaj esetében, az  $(E / B) \cdot 100$ , ami ugyanezt mutatja a hidrogén-peroxiddal kezelt mintákban, végül a sósavval kezelt minták adszorpciójának és deszorpciójának viszonyát mutató értéket.

#### Bak (Ba)

Savanyú kémhatású agyagbemosódásos barna erdőtalaj a Dunántúli-domb-ság nagytáj Ny-i peremén. Kis humusztartalmú, ami  $H_2O_2$ -kezelésre mintegy 20 %-kal csökken. Agyagtartalma kevés, az agyag minősége: 50 % illit, 10–10 % klorit, kaolinit és szmektit, valamint 20 % vegyesrácsú agyagásvány jellemzi. A kationcserélő képesség kicsi és ez a szerves anyag részleges elroncsolásával mintegy 15 %-kal tovább csökkent. A Zn-adszorpció jelentős, mely peroxidos kezelésre 16,7 %-kal csökken. A csökkenés arányban áll a kezelés hatására bekövetkezett humusztartalom csökkenésével. A deszorpció kicsi, az adszorbeált cink 1,7 %-a kerül oldatba, de peroxidos kezelés után ez az érték négyszeresére nő. Ez annak következménye, hogy a szerves anyag egy részének elroncsolása után az illit-domináns ásványi kolloidokon az adszorbeált Zn-frakció adszorpciója lesz uralkodó, ami az adszorpciós energiák gyengülését vonja maga után. Ugyanezt igazolják az  $(E / B) \cdot 100$  értékek, mert a peroxiddal kezelt mintákon adszorbeálódott cinknek 11 %-a deszorbeálható. Hasonló nagyságrendű Zn-oldhatóságot talált SZABÓ és FODOR (1998) a gyöngyösi szabadföldi kísérletekben, számításba véve azt is, hogy ők a Lakanen–Erviö módszerrel végezték az extrakciót, ami a forró víznél erősebb hatást fejt ki.

A réz adszorpciója, a cinkhez viszonyítva mintegy 10 %-kal nagyobb értéket mutat, melynek kereken 1 %-a deszorbeálható. Peroxidos kezelés hatására az adszorpció mértéke 56 %-kal csökkent, ami jóval nagyobb, mint ami az elroncsolt szerves anyagból következne és jóval nagyobb mint ugyanez az érték-változás volt a cink esetében. A deszorbeálható réz mennyisége az oxidáció következményeként 11-szeresére nő, ami szintén a kötési energia csökkenésével

magyarázható, mert az ásványi kolloidok között kevés a táguló rácsú agyag-ásvány.

Az adott talaj esetében a cink és a réz megkötődése között az a lényeges különbség, hogy a cink adszorpciója a szerves anyag részleges elroncsolása után csak kis mértékben csökkent, míg a réz esetében a csökkenés lényeges volt. Ez azt igazolja, hogy a Cu-adszorpció elsősorban szerves anyagokon történik.

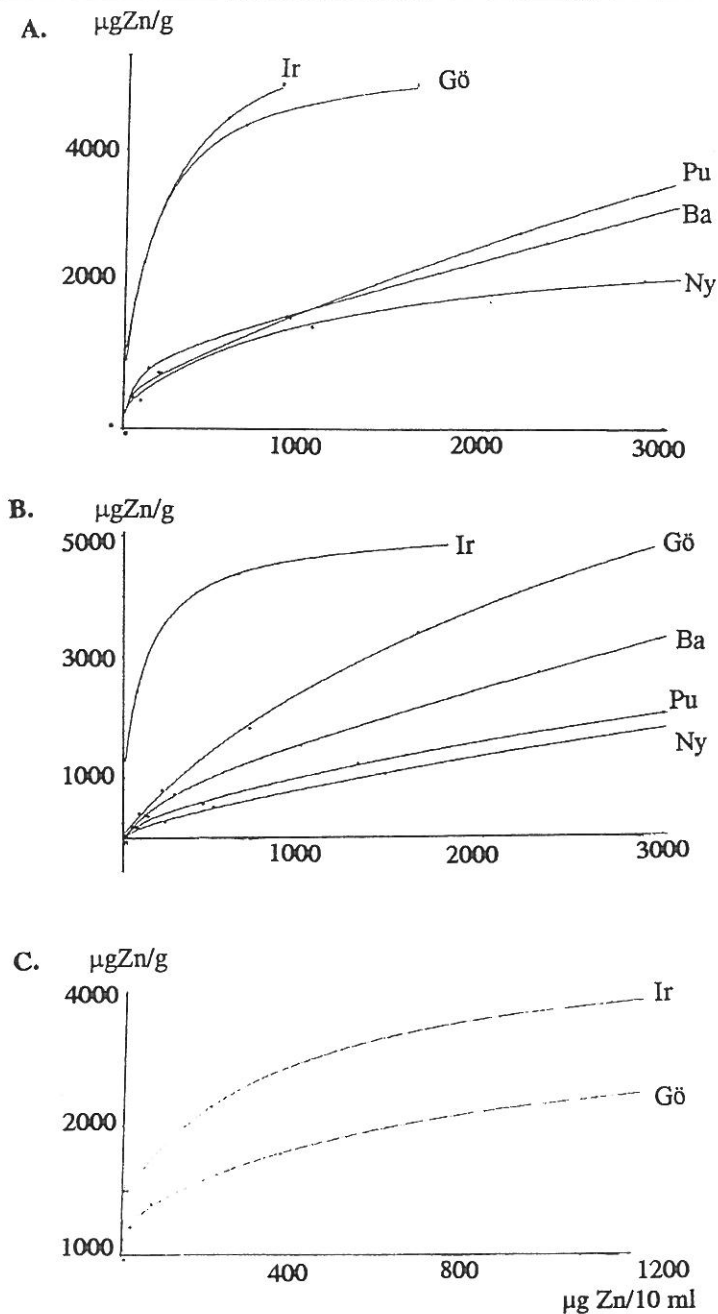
#### *Putnok (Pu)*

Agyagbemosódásos barna erdőtalaj, az Észak-Magyarországi medencék nagytájának a Putnoki-dombság középtájában található, az Országos Trágyázási Kísérleti Hálózat telepén. Humusztartalma kevés, melyet a hidrogén-peroxidos kezelés még tovább, kereken harmadára csökkent. Agyagtartalma közepes, az agyag kristályos fázisában, mintegy 30 % illit mellett 20 % kaolinit, 30 % szmektit és 20 % vegyesrácsú ásvány van. A talaj kationcicserélő képessége kicsi, és ez a szerves anyag részleges elroncsolása után sem csökken, ami arra utal, hogy az adszorpcióban elsősorban az ásványi kolloidoké a döntő szerep. A talaj savanyú és, mint ismert, a légköri savas ülepedés, valamint a műtrágyázás együttes hatására az ország egyik legsavanyúbb szántóföldi talajává vált.

A Zn-adszorpció mértéke a vizsgált talajok között a legkisebb. A szerves anyag részleges oxidációjának hatására az adszorpció 28 %-kal csökkent, ami összhangban van az eredeti szervesanyag-tartalom 34 %-os csökkenésével. A deszorpció is kicsi (1,64 %) és ez az érték a peroxidos kezelés hatására ötszörösére nő, vagyis az adszorbeált cink 11 %-a vihető oldatba a forróvízes kivonással. E tekintetben a két erdőtalaj viselkedése közel áll egymáshoz.

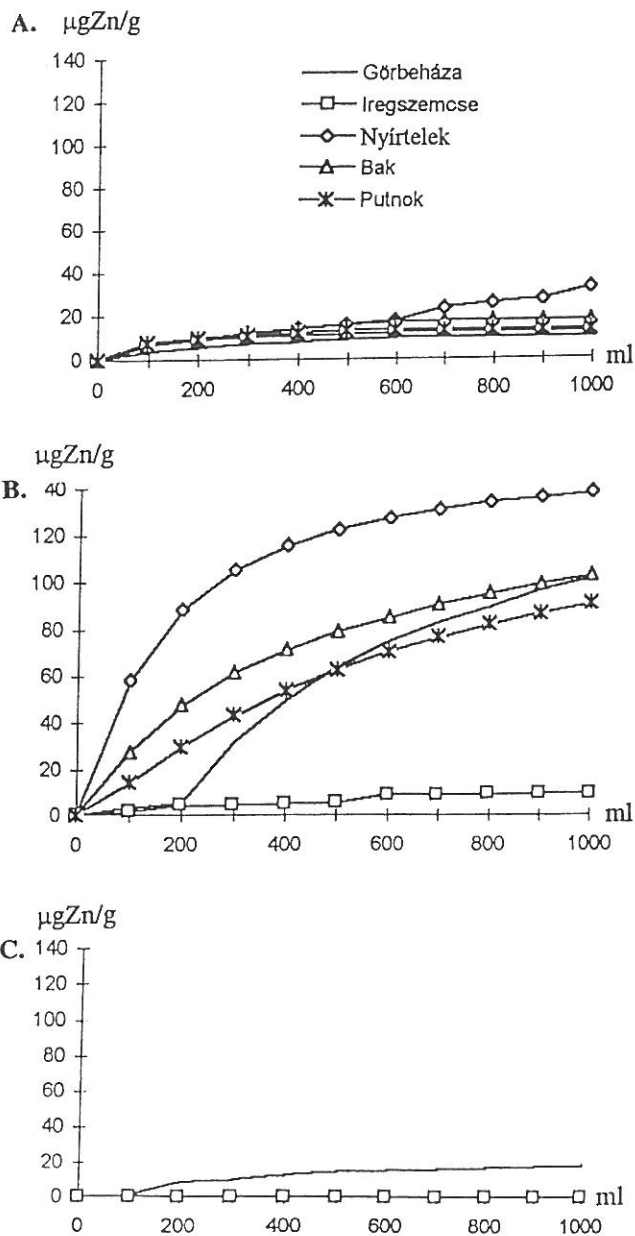
A réz adszorpciója mintegy 20 %-kal nagyobb, mint a cinké, és ennek 1 %-a deszorbeálható. A szerves anyag részleges elroncsolásának hatására az adszorpció 75 %-kal csökkent, ami a szervesanyag-tartalom lényeges csökkenésének következménye. A peroxiddal kezelt minta Cu-adszorpciója 18-szor nagyobb mint az eredeti mintáé és ennek kereken 70 %-a deszorbeálódott. Ez arra utal, hogy az ásványi kolloidokon való kötődést a szervesanyag-hártyák gátolják, de az általuk megkötött réz kötése erősebb, mint a roncsolás által szabaddá vált ásványi kolloidokon megkötött kationoké. Ez összhangban van az ásványi kolloidok minőségével, mert ezek között a kaolinit és az illit együttes mennyisége meghaladja az 50 %-ot. Ezt alátámasztja másrésről a kis kationcicserélő képesség is, amely a kezelés hatására sem változik meg.

Mindkét agyagbemosódásos barna erdőtalajra jellemző, hogy míg a Zn-adszorpció értéke a szerves anyag részleges elroncsolásának hatására a szervesanyag-tartalom csökkenésével arányosan lesz kisebb, addig ugyanezen kezelés hatására a Cu-adszorpció drasztikusan csökken.



1. ábra

Az eredeti (A) és a kezelt  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  (B) és  $\text{HCl}$  (C) talajok Zn-adszorpciója. Vízszintes tengely: az egyensúlyi oldatban maradó Zn-ionok mennyisége,  $\mu\text{g Zn/10 ml}$ . Függőleges tengely: az adszorbeált Zn-ionok mennyisége,  $\mu\text{g Zn/g}$  talaj

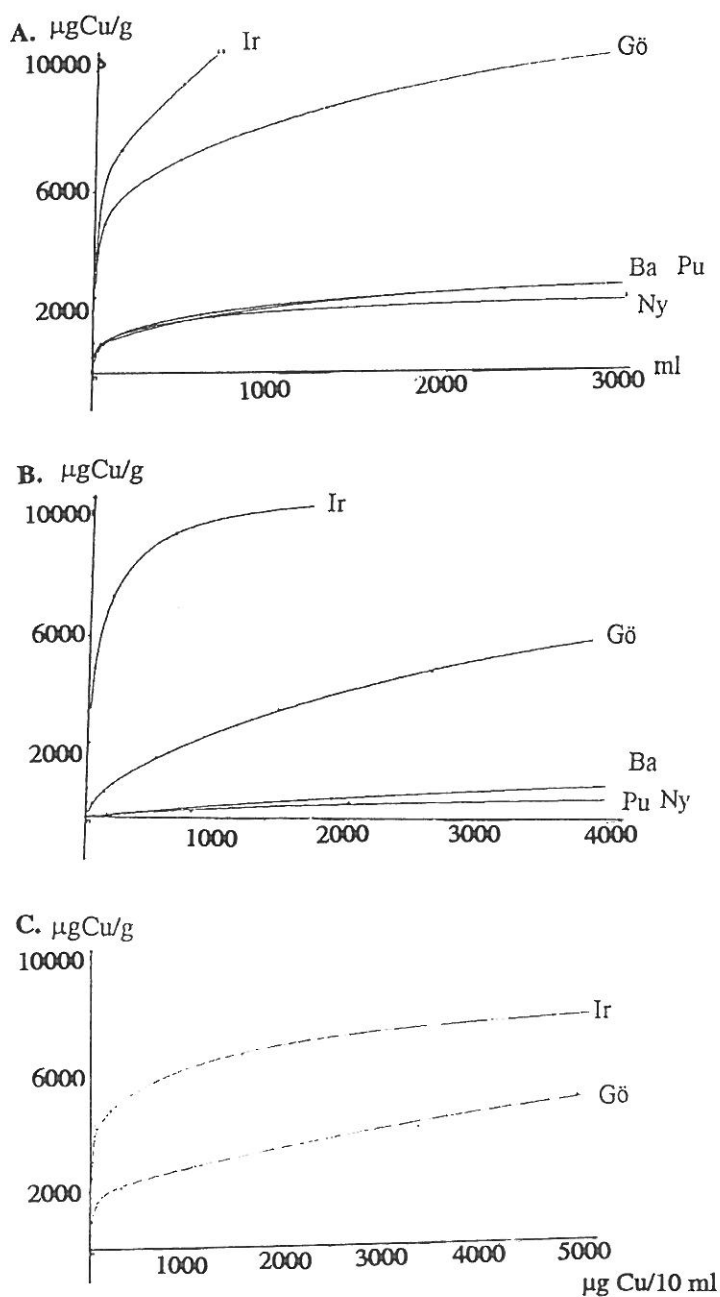


2. ábra

Az eredeti (A) és a kezelt [ $\text{H}_2\text{O}_2$  (B) és  $\text{HCl}$  (C)] talajok Zn-deszorpciója.

Vízszintes tengely: az extraháló oldat mennyisége, ml.

Függőleges tengely: a deszorbeálódott Zn-ionok mennyisége,  $\mu\text{g Zn/g}$  talaj

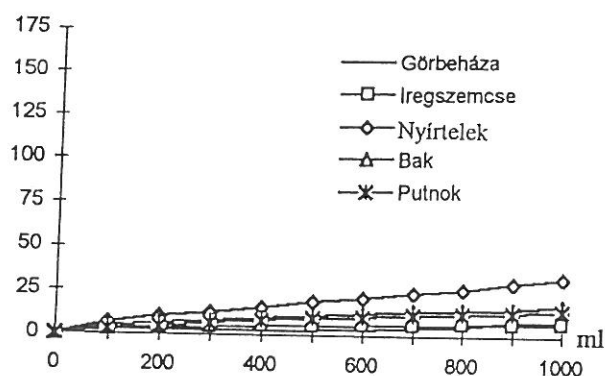
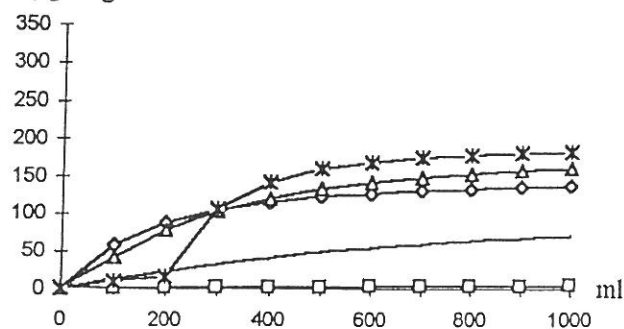
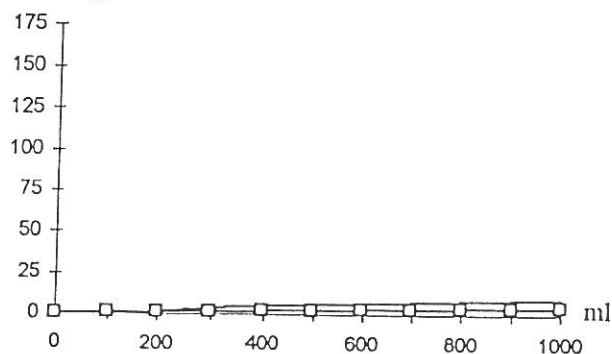


3. ábra

Az eredeti (A) és a kezelt  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  (B) és  $\text{HCl}$  (C) talajok Cu-adszorpciója. Vízszintes tengely: az egyensúlyi oldatban maradó Cu-ionok mennyisége,  $\mu\text{g Cu/10 ml}$ .

Függőleges tengely: az adszorbeált Cu-ionok mennyisége,  $\mu\text{g Cu/g talaj}$



A.  $\mu\text{gCu/g}$ B.  $\mu\text{gCu/g}$ C.  $\mu\text{gCu/g}$ 

4. ábra

Az eredeti (A) és a kezelt [ $\text{H}_2\text{O}_2$  (B) és  $\text{HCl}$  (C)] talajok Cu-deszorpciója.

Vízszintes tengely: az extraháló oldat mennyisége, ml.

Függőleges tengely: a deszorbeálódott Cu-ionok mennyisége,  $\mu\text{g Cu/g}$  talaj

## 3. táblázat

A talajok Zn-adszorpciójára és -deszorpciójára vonatkozó számított értékek

A. Zn-adszorpció az 1000 µg/g-os kezelésekéből

(1) Talaj	A (eredeti)	B (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	A-B	C (HCl)	A-C
Bak (Ba)	862	718	144	-	-
Putnok (Pu)	795	560	225	-	-
Nyírtelek (Ny)	809	501	308	-	-
Görbeháza (Gö)	90	786	204	867	123
Iregszemcse (Ir)	995	995	0	988	7

B. Zn-deszorpció az 1000 µg/g-os kezelt talajból az 500 ml-es kivonat alapján

(1) Talaj	D (eredeti)	E (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	D-E	F (HCl)	D-F
Bak (Ba)	15,1	79	-63,9	-	-
Putnok (Pu)	12,7	62,7	-50,0	-	-
Nyírtelek (Ny)	15,2	122,6	-107,4	-	-
Görbeháza (Gö)	8,6	63,8	-55,2	15,0	-6,4
Iregszemcse (Ir)	11,0	5,2	5,8	0,1	10,9

C. Milyen arányban csökkenti vagy növeli a Zn-adszorpciót és -deszorpciót a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- és a HCl-kezelés

(1) Talaj	$\frac{A-B}{A} \cdot 100$	$\frac{D-E}{D} \cdot 100$	$\frac{A-C}{A} \cdot 100$	$\frac{D-F}{D} \cdot 100$
Bak (Ba)	16,7	-427	-	-
Putnok (Pu)	28,3	-385	-	-
Nyírtelek (Ny)	38,1	-720	-	-
Görbeháza (Gö)	20,6	-611	12,4	66,6
Iregszemcse (Ir)	0	54	0,7	100

D. Zn-adszorpció és -deszorpció viszonya (%)

(1) Talaj	$\frac{D}{A} \cdot 100$	$\frac{E}{B} \cdot 100$	$\frac{C}{A} \cdot 100$	$\frac{F}{C} \cdot 100$	$\frac{E}{D} \cdot 100$
Bak (Ba)	1,74	11,00	-	-	5,23
Putnok (Pu)	1,64	11,25	-	-	4,94
Nyírtelek (Ny)	1,85	25,74	-	-	8,07
Görbeháza (Gö)	0,91	8,14	87	1,73	7,42
Iregszemcse (Ir)	1,11	0,50	99	0	0,47

## 4. táblázat

A talajok Cu-adszorpciójára és -deszorpciójára vonatkozó számított értékek

A. Cu-adszorpció az 1000 µg/g-os kezelésekből

(1) Talaj	A (eredeti)	B (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	A-B	C (HCl)	A-C
Bak (Ba)	942	410	532	-	-
Putnok (Pu)	941	225	716	-	-
Nyírtelek (Ny)	954	317	637	-	-
Görbeháza (Gö)	996	873	123	980	16
Iregszemcse (Ir)	996	996	0	997	-1

B. Cu-deszorpció az 1000 µg/g-os kezelt talajból az 500 ml-es kivonat alapján

(1) Talaj	D (eredeti)	E (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	D-E	F (HCl)	D-F
Bak (Ba)	10,8	133,2	-122,4	-	-
Putnok (Pu)	9,0	159,6	-150,6	-	-
Nyírtelek (Ny)	18,6	122,6	-104,0	-	-
Görbeháza (Gö)	2,5	48,6	-46,1	6,6	-4,1
Iregszemcse (Ir)	5,1	2,7	-2,4	-2,7	2,4

C. Milyen arányban csökkenti vagy növeli a Cu-adszorpciót és -deszorpciót a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- és a HCl-kezelés

(1) Talaj	$\frac{A-B}{A} \cdot 100$	$\frac{D-E}{D} \cdot 100$	$\frac{A-C}{A} \cdot 100$	$\frac{D-F}{D} \cdot 100$
Bak (Ba)	56,5	-1133	-	-
Putnok (Pu)	75,0	-1673	-	-
Nyírtelek (Ny)	66,8	-559	-	-
Görbeháza (Gö)	12,3	-1844	1,61	-164
Iregszemcse (Ir)	0	47	0	47

D. Cu-adszorpció és -deszorpció viszonya (%)

(1) Talaj	$\frac{D}{A} \cdot 100$	$\frac{E}{B} \cdot 100$	$\frac{C}{A} \cdot 100$	$\frac{F}{C} \cdot 100$	$\frac{E}{D} \cdot 100$
Bak (Ba)	1,15	32,49	-	-	12,33
Putnok (Pu)	0,96	70,93	-	-	17,73
Nyírtelek (Ny)	1,95	38,68	-	-	6,59
Görbeháza (Gö)	0,25	5,57	98,4	0,67	19,44
Iregszemcse (Ir)	0,51	0,27	100	0,27	0,53

*Nyírtelek (Ny)*

Humuszos homok, a Nyírség Ny-i peremén. Humusztartalma kevés, a vizsgált talajok között a legkisebb, 1 %-nál is kevesebb. Ez az érték a hidrogén-peroxidos roncsolás hatására a felére csökken. Agyagtartalma kevés, e talajok között a legkisebb, csak 15 %. Kationkicserélő képessége ennek megfelelően kicsi, 10,4 me/100 g és ez is tovább csökken az oxidáció hatására. Ez megfelel az ásványi összetételnek, mert az uralkodó agyagásvány az illit (60 %), amely mellett 10–10 % klorit és szmektit, valamint 20 % vegyesrácsú ásvány található. Ezek az értékek már megközelítik azt az alsó határt – mind az agyagtartalom, mind az agyagásvány minőség tekintetében –, amikor a szervesen kolloidok minősége már nem játszik döntő szerepet a talajtulajdonságok alakításában. A talaj szántott rétege nem tartalmaz karbonátokat, a kémhatása semleges.

A Zn-adszorpció mértéke alacsony, mely a szerves anyag részleges elroncsolása után még tovább csökken 38 %-kal. Ez nagyságrendileg megfelel a szervesanyag-tartalom csökkenésének. A kezeletlen talaj esetében a deszorpció az adszorbeált ionoknak csak 1,85 %-a, azonban ez az érték a hidrogén-peroxidos kezelés hatására megnyolcszorozódik, és így a kezelt mintán adszorbeált ionok 25 %-a oldatba megy. Eszerint a Zn-megkötés energiája a szerves anyag elroncsolása után csökken, így az (E/B) érték kétszer akkora, mint a Bak és Putnok jelzésű talajoknál volt.

A réz adszorpciója nagyobb mint az előbb tárgyalt két agyagbemosódásos barna erdőtalajnál annak ellenére, hogy az agyagtartalom itt a legkisebb, mert itt a rezet a szerves kolloidok kötik meg. Ugyanezt mutatja az adszorpció értékének 66 %-os csökkenése a hidrogén-peroxidos roncsolás hatására. Az eredeti talajon megkötött réznek kereken 2 %-a deszorbeálható (ami az öt talaj között a legnagyobb érték), és ez az oxidáció hatására több mint hatszorosára nő.

Ezt a talajt – kis humusztartalma ellenére – a szerves anyagon való adszorpció jellemzi, szerves anyag azonban oxidáció hatására nagy arányban bomlik el.

*Görbeháza (Gö)*

Az Alföld nagytájában, a Közép-Tisza mente középtájában fekszik a Debreceni Agrártudományi Egyetem kísérleti területe. Talajtipusa réti talaj, melynek humusztartalma jó (3,04 %). Ez az érték hidrogén-peroxidos kezelésre 2,65 %-ra, vagyis 13 %-kal csökken. Mivel a talaj a szántott rétegben nyomokban tartalmaz karbonátot, sósavas kezelést is alkalmaztunk, minek következtében a humusztartalom 3,26 %-ra nőtt meg, ami nem lehet teljes egészében a karbonátok kioldásának következménye. A karbonátkioldás miatt előálló tömegvesztesség legfeljebb 1 relatív-%-os humusztartalom-növekedést okozhatott. A mintegy 6 relatív-%-nyi gyarapodás a szerves anyag kötésében beálló változás javára írható. E talaj agyagtartalma az öt talaj között a legnagyobb, de nem haladja meg az agyagos vályog kategória értékét. Az agyagos rész kristályos fázisában a szmektit az uralkodó (50 %), amit 30 % illit, 10 % klorit és

20 % vegyesrácsú ásvány kísér. Ebből következik, hogy az agyagfrakciót a táguló rácsú agyagásványok tulajdonságai jellemzik. A kationkicserélő képesség ennek megfelelően nagy – 45 me/100 g –, ami a szervesanyag-roncsolás hatására nem változik, míg a sósavas kezelés 10 %-os növekedést (51 me/100 g) idéz elő. A karbonátok mennyisége 1 % körül van, ezért a kémhatás semleges.

A Zn-adszorpció több mint 10 %-kal nagyobb, mint az eddig értékelt talajok esetében, míg a deszorpció a legkisebb és nem éri el az adszorbeált cink 1 %-át. A szerves anyag részleges elroncsolásának hatására az adszorbeáló képesség 20 %-kal, míg a szervesanyag-mennyiség csak 13 relatív-%-kal csökken. A deszorpció értéke feleakkora, mint az eddig tárgyalt talajoknál volt. Sósavas kezelés hatására az adszorpció 12 %-kal csökken a kezeletlenhez viszonyítva. A deszorbeált cink mennyisége a  $H_2O_2$  hatására nyolcszorosára nő, míg a sósavas kezelés után 1,7-szeresére emelkedik. Ebből következik, hogy a Zn-adszorpció ebben a talajban kisebb mértékben függ a szervesanyag-tartalomtól, mint az eddig értékelt talajok esetében, ami érthető, tekintettel a nagy agyag-, és ezen belül nagy szmekttartalomra. A karbonátnyomok eltávolítása csak kisebb mértékben csökkenti az adszorpciót. A deszorpció is kisebb mint az eddig vizsgált talajokban, ami az összes kolloid és az ásványi kolloidok, a táguló rácsú agyagásványok nagyobb kötési energiáját látszik igazolni.

A réz adszorpciója nagy és a szerves anyag részleges elroncsolása után csak 12 %-kal csökken, míg a sósavas kezelésre alig változik. Ebben eltér a vizsgált talajon lejátszódó Zn-adszorpció jellegétől. Eszerint az adszorpciót kisebb mértékben csökkenti a szervesanyag-tartalom változása és még kisebb mértékben a karbonátok eltávolítása. Ebből következik, hogy az adszorpciót az agyagos rész mennyisége és minősége szabja meg. A deszorbeálható réz mennyisége az eddig vizsgált talajok között a legkisebb, mert az adszorbeált réznek csak 0,25 %-a megy oldatba. A szerves anyag roncsolásának hatására a deszorpció értéke 19-szeresére nő. Ugyanez az érték a sósavas kezelés hatására csak megháromszorozódik. Ez azt mutatja, hogy a szerves anyag erősebben köti meg a rézet, nagyobb erővel tartja vissza azt, mint a karbonátok, illetve a kalciumkötések.

### *Iregszemcse (Ir)*

Az Alföld nagytájának Ny-i részén, Mezőföld középtáj peremén, típusos löszön kialakult mészlepedékes csernozjom talaj, az Országos Trágyázási Tartamkísérletek területén fekszik. Gyengén humuszos és az 1,70 %-os humusztartalom sem a hidrogén-peroxidos roncsolásra, sem a sósavas kezelésre nem változik számottevően. Ennek oka részben az, hogy a karbonátos talajon a peroxid önbomlást szenved a gyengén lúgos kémhatás miatt és így nem oxidálja a humuszt. A 4,5 % karbonát egy része kalcit, míg más része dolomit, mintegy 1:1 arányban. Az agyag mennyisége 19,3 %, ami megfelel a típusos löszön kialakult könnyű vályogtalajok agyagtartalmának. Az agyagos rész kristályos fázisának összetételében 50 % illit, 30 % klorit, 10 % szmektit és 20 % vegyes-

rácsú ásvány található, vagyis az agyagos rész illit-domináns. A kationcicserélő képesség a kezeletlen talajban 17,6 me/100 g, mely peroxidos kezelésre 21,6-ra, sósavas kezelésre 27,5-re nő. Ez utóbbi nagy növekmény a mészlepedék karbonáthártyáinak elbontása révén keletkezik. A talaj kémhatása gyengén lúgos.

A Zn-adszorpció a vizsgált talajok között a legnagyobb és ez az érték sem oxidációra, sem sósavas kezelésre nem változik. A deszorpció következtében ennek 1 %-a válik oldhatóvá. A kezelések hatására a deszorpció értéke csökken, mégpedig a szerves anyag részleges oxidációja után a felére, sósavas kezelés után pedig gyakorlatilag nincs deszorpció.

A jelenség alapvetően eltér az eddig tárgyalt talajok viselkedésétől, melyeknél a kezelések növelték a deszorpció értékét. Ennek magyarázatát abban látjuk, hogy a peroxid elbomlott anélkül, hogy a humusz anyagát oxidálta volna, másrészt abban, hogy a hideg 2 %-os sósav csak a kalcitot oldotta fel, míg a dolomitot nem. Ezért a karbonátok hatása a szorpciós viszonyokra mindvégig megmaradt. Így tulajdonképpen nem is adszorpció játszódtott le, hanem sóképzés, ami több cinkiont kötött meg, és pedig olyan formában, amiből a forró víz nem tudta felszabadítani.

A réz adszorpciója mind a kezeletlen, mind a kezelt talajok esetében az eredeti értéket mutatja, ami arra utal, hogy a megkötés módja a kezelések hatására nem változott. A deszorbeált réz mennyisége a cink viselkedéséhez hasonlóan, csak 0,5 %-a a megkötöttnek és ez az érték a kezelés hatására még tovább csökken, ennek a felére. Ez is a karbonátokon való megkötődés erősségére mutat.

Vizsgálataink is igazolják, hogy a karbonátot tartalmazó talajokon az adszorpció helyét a csapadékképzés foglalja el, így e talajok nemcsak a savas ülepedés tompítása terén igen értékesek, hanem a nehézfémkation adszorpciója és deszorpciója folyamatában is.

Jelen munka a Magyar Tudományos Akadémia támogatásával folyt.

### Összefoglalás

Öt mintavételi helyen különböző típusú, szemcseösszetételű, humusztartalmú, kémhatású, valamint ásványi összetételű talajokat mintáztunk meg: agyagbemosódásos barna erdőtalaj (Bak és Putnok), humuszos homoktalaj (Nyírtelek), réti talaj (Görbeháza) és mészlepedékes csernozjom talaj (Ireg-szemce). Ezekből a talajokból a szerves anyag részleges elroncsolásával, karbonátos talajok esetén ezenkívül sósavas kezeléssel mintákat készítettünk. Az így elkészített mintákon adszorpciós és deszorpciós vizsgálatok végeztünk a cink és a réz megkötődésének tanulmányozására.

Az adszorpciót és a deszorpciót leíró görbék, valamint az ezek szám- szerűsítésével képzett viszonzszámokat értékeltük.

Megállapítottuk, hogy a szerves anyag részleges elroncsolása bizonyította a nehézfémek szerves anyagon való adszorpciójának jelentőségét. Bizonyítást nyert, hogy a szemkites talajok esetében az agyagos rész szerepe az adszorpcióban meghaladhatja a szerves anyagét.

A karbonátos talajokon az adszorpciót a karbonátfelületeken lejátszódó csapadékképzés uralja és így sem a szerves anyag, sem más ásványi anyag nem játszhat jelentős szerepet.

### Irodalom

- ALLOWAY, B. J. (Ed.), 1990. Heavy Metals in Soils. Blackie and J. Wiley & Sons. Glasgow–London.
- BOLDIS O., 1988. Adatai. In: CSATHÓ P., 1994. A környezet nehézfém szennyezettsége és az agrártermelés. Tematikus szakirodalmi szemle. MTA Talajtani és Agro-kémiai Kutató Intézet. Budapest.
- BUZÁS I. (Szerk.), 1988. Talaj- és Agro-kémiai Vizsgálati Módszertkönyv 2. Mezőgazdasági Kiadó. Budapest.
- BUZÁS I. (Szerk.), 1993. Talaj- és Agro-kémiai Vizsgálati Módszertkönyv 1. Inda 4231 Kiadó. Budapest.
- CSATHÓ P. 1994. A környezet nehézfém szennyezettsége és az agrártermelés. Tematikus szakirodalmi szemle. MTA Talajtani és Agro-kémiai Kutató Intézet. Budapest.
- FILEP GY., 1988. Talajkémia. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- FILEP, GY., 1998. Behaviour and fate of pollutants in soil. In: Soil Pollution. (Ed: FILEP, GY.) 21–49. Agricultural University of Debrecen. Debrecen
- FÜLEKY, GY. & CZINKOTA, I. 1993. Hot water percolation (HWP) – a new rapid soil extraction method. Plant and Soil. 157. 131–137.
- GYÓRI D., 1993. Az esszenciális mikroelemek körforgalmának környezeti vonatkozásai. MTA Agrártudományok Osztályának Tájékoztatója, 1992. 110–115. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- KÁDÁR I., 1991. A talajok és növények nehézfémtartalmának vizsgálata. Környezet- és Természetvédelmi Kutatások. Környezetvédelmi és Területfejlesztési Minisztérium. MTA Talajtani és Agro-kémiai Kutató Intézete kiadványa. Budapest.
- KÁDÁR I., 1993. Talajaink mikroelem-ellátottságának környezeti összefüggései. In: MTA Agrártudományok Osztályának Tájékoztatója, 1992. 102–106. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- KÁDÁR I. & NÉMETH T., 1998. A talaj védelmének fontossága. In: Agrártermelés – Környezetvédelem – Népegészségügy (Szerk.: KOVÁCS F.). 20–27. MTA Agrártudományok Osztálya. Budapest.
- KORTE, N. E. et al., 1976. Trace element movement in soils: influence of soil physical and chemical properties. Soil Science. 122. 350–359.
- SCHLICHTING, E. & BLUME H. P., 1966. Bodenkundliches Praktikum. Verlag Paul Parey. Hamburg–Berlin.

- SZABÓ, L. & FODOR, L., 1998. Investigation of the mobility of some heavy metals in field conditions. In: Soil Pollution. (Ed.: FILEP, GY.) 132–137. Agricultural University of Debrecen. Debrecen.
- VEDY, J. & ROBERT, C., 1998. Le sol, un lieu stratégique le controle de la pollution environnementale. 16<sup>th</sup> Congress Mondial de Science du Sol, Montpellier. Résumés Vol. II. 467.

*Érkezett: 1999. január 12.*



## Zn and Cu Adsorption and Desorption after Soil Decomposition with Hydrogen Peroxide

P. STEFANOVITS and G. FÜLEKY

Department of Soil Science and Agricultural Chemistry, University of Agricultural Sciences, Gödöllő (Hungary)

### Summary

Studies were made on the role of soil organic matter and mineral colloids in the adsorption of heavy metals, especially zinc and copper. Samples were taken from the ploughed layer of two brown forest soils with clay illuviations (Bak and Putnok), a humous sandy soil (Nyírtelek), a meadow soil (Görbeháza) and a calcareous chernozem soil (Iregszemcse). According to the FAO classification these soils are Luvisols, Arenosol, Pheozem and Chernozem, respectively. The basic analytical data of these soils and the mineral composition, characterized with the aid of X-ray diffraction, are presented in Tables 1 and 2. Some of the soil samples were treated with hydrogen peroxide to achieve the partial decomposition of the organic matter. Some of the meadow soil and the calcareous chernozem was treated with hydrochloric acid to decompose the carbonates. In this way it was hoped to gain an insight into the quantitative and qualitative aspects of the role of organic matter, mineral colloids and carbonates in Zn and Cu adsorption. The curves illustrating adsorption and desorption are presented in Figures 1–4. In order to quantify the characteristic traits of adsorption on the five soils and on treated samples the adsorption of a 1000 µg/g solution was taken as the reference point, or the quantities of zinc and copper which could be desorbed from the treated soils by 5 × 100 ml boiling water. The ratios calculated from these data (Tables 3 and 4) were used to characterize the behaviour of the treated and untreated soils. The partial decomposition of the organic matter was found to prove the significance of the adsorption of heavy metals on organic matter. It was also proved that in the case of soils containing smectite the clay matter has a greater role in adsorption than the organic matter. On calcareous soils adsorption is dominated by precipitation on the surface of carbonates, so neither organic matter nor other minerals have an important role.

*Table 1.* Basic analytical data of the original and treated (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HCl) soils. (1) Parameter. a) Clay %; b) Humus %. (2) Original. y<sub>1</sub> = hydrolytic acidity; hy = hygroscopic value according to Kuron.

*Table 2.* Mineral composition of the soils (%) on the basis of semi-quantitative X-ray diffraction phase analysis data. (1) Sample. (2) Quartz. (3) K-feldspar. (4) Plagioclase. (5) Mica + illite. (6) Chlorite. (7) Caolinite. (8) Smectite. (9) Calcite. (10) Dolomite. Note: For sample codes, see Table 1. ny: in traces.

*Table 3.* Calculated values of Zn adsorption and desorption on the soils. (1) Soil. A. Zn adsorption in the 1000 µg/g treatments. B. Zn desorption from soil treated with 1000 µg/g on the basis of the 500 ml extract. C. Percentage reduction or increase in Zn adsorption and desorption after H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HCl treatment. D. Ratio of Zn adsorption and desorption (%). Eredeti = original.

*Table 4.* Calculated values of Cu adsorption and desorption on the soils. (1) Soil. A. Cu adsorption in the 1000  $\mu\text{g/g}$  treatments. B. Cu desorption from soil treated with 1000  $\mu\text{g/g}$  on the basis of the 500 ml extract. C. Percentage reduction or increase in Cu adsorption and desorption after  $\text{H}_2\text{O}_2$  and HCl treatment. D. Ratio of Cu adsorption and desorption (%).

*Fig. 1.* Zn adsorption of the original (A) soil and soils treated with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (B) and HCl (C). Horizontal axis: Quantity of Zn ions remaining in the equilibrium solution,  $\mu\text{g Zn}/10\text{ ml}$ . Vertical axis: Quantity of adsorbed Zn ions,  $\mu\text{g Zn/g soil}$ .

*Fig. 2.* Zn desorption of the original (A) soil and soils treated with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (B) and HCl (C). Horizontal axis: ml of extractant. Vertical axis: Quantity of desorbed Zn ions,  $\mu\text{g Zn/g soil}$ .

*Fig. 3.* Cu adsorption of the original (A) soil and soils treated with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (B) and HCl (C). Horizontal axis: Quantity of Cu ions remaining in the equilibrium solution,  $\mu\text{g Cu}/10\text{ ml}$ . Vertical axis: Quantity of adsorbed Cu ions,  $\mu\text{g Cu/g soil}$ .

*Fig. 4.* Cu desorption of the original (A) soil and soils treated with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (B) and HCl (C). Horizontal axis: ml of extractant. Vertical axis: Quantity of desorbed Cu ions,  $\mu\text{g Cu/g soil}$ .